LOW THERMAL EXPANSION BLACK CERAMICS, ITS PRODUCTION AND MEMBER FOR SEMICONDUCTOR PRODUCING APPARATUS

Patent Number: JP11343168

Publication date: 1999-12-14

Inventor(s): SECHI HIROHISA; KOSAKA SHOJI

Applicant(s):: KYOCERA CORP
Requested Patent:

JP11343168

Application Number: JP19980149384 19980529

Priority Number(s):

IPC Classification: C04B35/195; H01L21/68

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain dense and black low thermal expansion ceramics having a low thermal expansion and almost free from pores.

SOLUTION: A powdery starting material having a compsn contg. >=80 wt.% cordierite and, desirably, 1-20 wt.% (expressed in terms of oxide) rare earth element is fired at 1,000-1,400 deg.C and >=100 kg/cm<2> pressure in a carbon atmosphere having <=0.2 atm partial pressure of oxygen to obtain the objective dense and black low thermal expansion ceramics having <=0.5% porosity, in particular <=5 &mu m max. void diameter, 0.1-2.0 wt.% carbon content and <=1× 10<-6> / deg.C coefft. of thermal expansion in the range of 10-40 deg.C. This ceramics is particularly applied to light shielding members such as a blind for exposure and a lens barrel, a vacuum chuck for an exposure system and parts for a semiconductor producing apparatus such as a stage position measuring mirror.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-343168

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.4

識別記号

FΙ

C 0 4 B 35/195 H 0 1 L 21/68

C 0 4 B 35/16

Α

H01L 21/68

N

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 5 頁)

(21)出顧番号

特願平10-149384

(71)出顕人 000006633

京セラ株式会社

(22)出廢日

平成10年(1998) 5月29日

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

(72)発明者 瀬知 啓久

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株

式会社総合研究所内

(72)発明者 高坂 祥二

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株

式会社总合研究所内

(54) 【発明の名称】 低熱膨張黒色セラミックス及びその製造方法、並びに半導体製造装置用部材

(57)【要約】

【課題】低熱膨張を有するとともに、気孔が少ない緻密 質でかつ黒色の低熱膨張セラミックスを得る。

【解決手段】コージェライトを80重量%以上、望ましくは希土類元素を酸化物換算で1~20重量%含有する組成の原料粉末を酸素分圧0.2気圧以下のカーボン雰囲気下で1000℃~1400℃の温度で100kg/cm゚以上の加圧下で焼成し、気孔率が0.5%以下、特に最大ボイド径5μm以下、ガーボン含有量0.1~2.0重量%、10~40℃における熱膨張係数1×10~5/℃以下の級密質黒色低熱膨張セラミックスを得、この緻密質黒色低熱膨張セラミックスを特に露光用ブラインドや鏡筒などの遮光性部材や、露光装置用真空チャック、ステージ位置測定ミラーなどの半導体製造装置用部品に適用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】コージェライトを80重量%以上含有し、 気孔率が0.5%以下、カーボン含有量0.1~2.0 重量%、10~40℃における熱膨張係数1×10°/ ℃以下であることを特徴とする低熱膨張黒色セラミック ス

【請求項2】最大ボイド径が5μm以下である請求項1 記載の低熱膨張黒色セラミックス。

【請求項3】コージェライトを80重量%以上含有する原料粉末を、カーボン含有雰囲気にて酸素分圧0.2気 10 圧以下、1000℃~1400℃の温度で100kg/cm¹以上の加圧下で焼成することを特徴とする低熱膨 張黒色セラミックスの製造方法。

【請求項4】コージェライトを80重量%以上含有し、 気孔率が0.5%以下、カーボン含有量0.1~2.0 重量%、10~40℃における熱膨張係数1×10~/ ℃以下の低熱膨張黒色セラミックスからなることを特徴 とする半導体製造装置用部材。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、真空装置構造体、サセプタ、真空チャック、静電チャック、ラップ盤あるいは露光装置におけるステージや、ステージ位置測定用ミラー、あるいはそれらの支持部材、さらには半導体製造プロセスにおける各種治具などに適したコージェライトを主体とする低熱膨張黒色セラミックスとその製造方法、並びに半導体製造装置用部材に関する。

[0002]

【従来技術】従来より、コージェライト系焼結体は、低熱膨張のセラミックスとして知られており、フィルター、ハニカム、耐火物などに応用されている。このコージェライト系焼結体は、一般には、コージェライト粉末、あるいはコージェライトを形成するMgO、A1、O、、SiO、粉末を配合して、これに焼結助剤として、希土類元素酸化物や、SiO、、CaO、MgOなどを添加し、所定形状に成形後、1000~1400℃の温度で焼成することによって作製される(特公昭57~3629号、特開平2~229760号)。

【0003】一方、LSIなどの半導体装置の製造工程において、シリコンウエハに配線を形成する工程におい 40 て、ウエハを支持または保持するためのサセプタ、真空チャック、静電チャックやラップ盤、絶縁リングとしてあるいはその他の治具等として、これまでアルミナや窒化珪素が比較的に安価で、化学的にも安定であるため広く用いられている。また、露光装置のXYテーブル等としても従来よりアルミナや窒化珪素などのセラミックスも用いられている。

【0004】また、最近では、コージェライト等の低熱 膨張セラミックスを半導体製造装置用部品として応用す ることが特開平1-191422号や特公平6-976 50 75号にて提案されている。特開平1-191422号 によれば、X線マスクにおけるマスク基板に接着する補 強リングとして、SiO,、インバーなどに加え、コージェライトによって形成しメンブレンの応力を制御する ことが提案されている。また、特公平6-97675号 では、ウエハを載置する静電チャック用基盤としてアルミナやコージェライト系焼結体を使用することが提案されている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】近年、LSIなどにおける高集積化に伴い、回路の微細化が急速に進められ、その線幅もサブミクロンオーダーのレベルまで高精密化しつつある。そしてSiウエハに高精密回路を形成するための露光装置に対して高い精度が要求され、たとえば露光装置のステージ用部材においては100nm(0.1μm)以下の位置決め精度が要求され、露光の位置合わせ誤差が製品の品質向上や歩留まり向上に大きな影響を及ぼしているのが現状である。

【0006】半導体製造装置用として一般に用いられて20 きたアルミナ、窒化珪素などのセラミックスは、金属に比べて熱膨張率が小さいものの、10~40℃の熱膨張率はそれぞれ5.2×10~/℃、1.5×10~/℃であり、雰囲気温度が0.1℃変化すると数100nm(0.1μm)の変形が発生することになり、露光等の精密な工程ではこの変化が大きな問題となり、従来のセラミックスでは精度が低く、生産性の低下をもたらしている。

【0007】 これに対して、コージェライト系焼結体は、熱膨張率が0.2×10⁻¹/℃程度と、アルミナや空化珪素に比較して熱膨張率が低く、上記のような露光精度に対する問題はある程度解決される。ところが、従来のコージェライトは緻密化が難しく、ボイドの多いものしか得られていない。そのため、露光装置の位置測定用ミラーや表面コーティングが必要な部材のように表面の平滑性が必要となる場合には、ボイド等の凹凸の存在は測距用レーザーの乱反射の原因となり、位置測定に致命的な問題となっていた。このようなボイドは、部材自体の相対密度が低いことによって引き起こされるものであることから、これらの部材に対しては材料の緻密性が要求されている。また、露光装置における鏡筒など、部材によっては遮光性が要求されることから黒色の部材が要求されている。

【0008】従って、本発明は、それ自体低熱膨張を有するとともに、ボイドの少ない緻密質の黒色の低熱膨張セラミックスとその製造方法を提供することを目的とするものである。また、本発明は、ステージ位置測定用ミラーをはじめとする表面コーティングが必要な部材の表面平滑性に優れた、緻密質な半導体製造用部材を提供することを目的とするものである。

0 [0009]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題に対し鋭意研究を重ねた結果、コージェライトを主成分とする粉末を用いて焼成する際に、所定のカーボン雰囲気下で加圧焼成を行うことにより、低熱膨張特性を阻害することなく相対密度を高め、焼結体中のボイドを低減させることができることを見いだし、本発明に至った。【0010】即ち、本発明の低熱膨張黒色セラミックスは、コージェライトを80重量%以上の割合で含有し、気孔率が0.5%以下、カーボン含有量0.1~2.0 重量%、10~40℃における熱膨張係数1×10~/ 10℃以下であることを特徴とするものであり、さらには最大ボイド径が5μm以下であることを特徴とするものである。

【0011】また、かかるセラミックスの製造方法として、コージェライトを80重量%以上の割合で含有する原料粉末を、カーボン含有雰囲気にて酸素分圧0.2気圧以下、1000 \mathbb{C} ~1400 \mathbb{C} の温度で100kg/cm⁴以上の加圧下で焼成することを特徴とするものである。

【0012】さらに、本発明の半導体製造装置用部材は、コージェライトを80重量%以上の割合で含有し、気孔率が0.5%以下、カーボン含有量 $0.1\sim2.0$ 重量%、 $10\sim40$ Cにおける熱膨張係数 1×10^{-1} / C以下の低熱膨張黒色セラミックスからなることを特徴とするものである。

[0013]

【発明の実施の形態】本発明の低熱膨張セラミックスは、一般式 $2MgO \cdot 2Al_{1}O_{1} \cdot 5SiO_{2}$ で表されるコージェライトの複合酸化物を主体とするものである。 とのコージェライト結晶は、平均粒径が $1\sim 10~\mu$ 30 mの結晶粒子として存在する。 とのコージェライトは、焼結体中に80重量%以上、特に85重量%以上の割合で存在する。

【0014】また、この焼結体中には、副成分として希土類元素を酸化物換算で20重量%以下、特に1~15 重量%の割合で含有することが望ましい。コージェライトが100重量%であっても、緻密化が可能であるが、その焼成温度が高く、その焼成可能温度領域が±5℃と非常に狭いために量産には不向きである。これに対して、希土類元素を1重量%以上含有すると、焼成時にコ 40 ージェライトの成分と反応し、液相を生成することから焼結性を高める作用が発揮され、低温焼成化とともに、焼成可能温度領域を±25℃程度まで拡げることができるために量産性を高めることができる。但し、希土類元素量が20重量%を超えると熱膨張係数が大きくなり、1.0×10-*/で以下の特性が達成できない。

【0015】なお、セラミックス中に含有される希土類元素としては、Y、Yb、Lu、Er、Ce、Nd、Sm等が挙げられ、これらの中でも安価に入手できる点で、Y、Ybが好適に含まれる。

【0016】また、本発明のセラミックスは、カーボンを全量中に0.1~2.0重量%、特に0.5~1.5 重量%の割合で含有することにより、黒色化していることが特徴である。このカーボン量が0.1重量%よりも少ないと十分な黒色化が達成されず、2.0重量%よりも多いと、緻密体の熱膨張係数が1×10°°/℃を超えてしまい目的に適合しない。

【0017】さらに、本発明のセラミックスは、気孔率が0.5%以下、特に0.1%以下、さらには0.08%以下、 $10\sim40$ ℃における熱膨張係数 $1\times10\sim1$ ℃以下、特に0.5 $\times10\sim1$ ℃以下の緻密、且つ低熱膨張特性を有するものである。これにより、セラミックス表面を研磨加工したり、コーティングを施す場合において優れた平滑性に優れた表面を形成することができる。なお、優れた表面平滑性を達成する上では、セラミックスの最大ボイド径が5 μ m以下、特に4.5 μ m以下であることが望ましい。

【0018】またさらに、本発明のセラミックスにおいては、コージェライト結晶の粒界は、希土類元素とSi 20 を含有する、RE、O、 SiO、、RE、O、・2SiO、などの結晶相が析出されることが望ましい。このような結晶相の析出によって、ヤング率などの機械的特性を効用できる点から望ましい。

【0019】なお、かかる低熱膨張黒色セラミックスにおいては、気孔率が0.5%以下、最大ボイド径5μm以下、10~40℃における熱膨張係数1×10~′/℃以下の特性を満足することを条件に、上記のコージェライト成分および希土類元素化合物以外に、製造上の不可避的不純物や、焼結性や特性向上のために、例えば、

W、Mo、Ni、Fe、Zr、Sr等の単独またはそれ らの化合物などの他の成分を含有してもよい。

【0020】上記のようなセラミックスを作製するには、平均粒径が10μm以下のコージェライト粉末80~99重量%、特に85~95重量%に対して、適宜、平均粒径が10μm以下の希土類元素酸化物粉末を20重量%以下、特に1~15重量%、さらにはカーボン粉末を適量添加し、ボールミルなどにより十分に混合する。

【0021】その後、この混合物を所望の成形手段、例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、射出成形、押出 し成形等により任意の形状に成形するか、または混合粉 末を型内に充填して焼成する。

【0022】焼成は、酸素分圧0.2気圧以下、好ましくは0.1気圧以下、カーボンを含有する雰囲気中で100kg/cm¹以上、特に150kg/cm¹以上の加圧下で、1000~1400°C、特に1100~1350°Cの温度範囲で焼成する。

【0023】この時の焼成温度が1000℃よりも低い、あるいは圧力が100kg/cm²よりも低いと、50 気孔率0.5%以下まで緻密化することができず、14

00℃を越えると試料の一部が溶融してしまう。

【0024】また、加圧焼成中の酸素分圧が0.1気圧 を超えると、成形体中のカーボンが酸素と反応して系外 に放出されるために、混合粉末中にカーボン粉末を添加 混合してもセラミックス中のカーボン含有量を0.1重 量%以上に残存させることは困難であり、黒色に着色す ることができないためである。また、カーボン含有量が 2. 0重量%以上となる雰囲気では、緻密体の熱膨張係 数が大きくなる。

ボンを添加して酸素分圧0.1気圧以下に維持するか、 粉末または成形体をカーボン製型内にて加圧焼成する か、または成形体をカーボン粉末中に埋め込んで焼成す ればよく、雰囲気としては、窒素、アルゴン、CO/C 〇、混合ガスを流しながら焼成すればよい。 このような 低酸素分圧のカーボン雰囲気中で焼成することにより、 カーボンを成形体中に残存、あるいはカーボンを系外か ら成形体内に侵入させることができる。

【0026】本発明によれば、上記の製造方法によっ が0.5%以下、特に0.1%以下、さらには0.08 %以下、最大ボイド径5μm以下、特に4.5μm以 下、熱膨張係数が1.0×10-1/C以下、特に0.5 ×10⁻⁶/*C以下の緻密質の黒色低熱膨張のセラミック スを作製することができる。

【0027】そして、かかる緻密質黒色低熱膨張セラミ ックスは、半導体集積回路素子を製造する際に用いられ る真空装置構造体、サセプタ、真空チャック、静電チャ ック、ラップ盤あるいは露光装置におけるステージや、 ステージ位置測定用ミラー、あるいはそれらの支持部 材、さらには半導体製造プロセスにおける各種治具など に好適に使用される。特に、そのセラミック表面に、コ

ーティングが施されるような部材並びに遮光性が要求さ れる部材、例えば、露光装置用鏡筒、遮光板等に最も好 適に使用される。

【0028】セラミックスの表面に施されるコーティン グとしては、TiN、Al、ダイヤモンド、ダイヤモン ドライクカーボン (DLC) 等が 0. 1~10 μmの膜 厚で被覆される。とのようなコーティングが施される部 材においては、気孔率が0.1%以下であることが必要 であり、気孔率が0. 1%を越えると均質なコーティン 【0025】カーボン含有雰囲気は、混合粉末中にカー 10 グ膜が形成されず、半導体製造装置用部材に適さないた めである。好適には、最大ボイド径が5μm以下、特に 4. 5 μ m 以下が望ましい。

[0029]

【実施例】純度99%以上、平均粒径が3μmのコージ ェライト粉末に対して、平均粒径が1μmのY, O. Yb、O、、Er、O、、CeO、の各希土類元素酸化 物粉末を表1,表2に示す割合で調合後、ボールミルで 24時間混合した。そして、この混合粉末をプレス成形 した後、この成形体をカーボン粉末中に埋めて、表1. て、最終的に、相対密度99.5%以上、即ち、気孔率 20 表2の酸素分圧のAr気流中で、表1,表2の圧力、温 度でホットプレス焼成して、種々の焼結体を作製した。 【0030】得られた焼結体に対してアルキメデス法に よって相対密度を測定しその結果から気孔率を算出し表 1,表2に示し、さらに電子顕微鏡写真から、倍率20 0倍で任意の10点の組織を観察し、最大ポイド径を測 定した。また、得られたセラミックスを研磨し、3×4 ×15mmの大きさに研削加工し、このセラミックスの 10~40℃までの熱膨張係数を測定した。結果は表 1. 表2に示した。

[0031]

【表1】

								_	J	
試料 No.	組成	(重量%)	焼成温度	02	压力 ,, , ,,	気孔率	最大。於程	熱膨張率 ×10⁻*	星色	ルギン 含有量
	7-25741	VE S C 3	(%)	(atm)	(kg/cm²)	(3)	(μa)	(/°C)		(wt%)
1 2 3 4	90 90 90 90	Y ₂ O ₂ 10 Yb ₂ O ₂ 10 Er ₂ O ₂ 10 CeO ₂ 10	1350 1350 1350 1350	0.01 0.01 0.01 0.01	300 300 300 300	0.09 0.01 0.02 0.03	4.0 2.0 2.7 2.9	0.3 0.2 0.3 0.4	黑色 黑色 黑色	1.1 1.9 2.0 1.9
5 6 7	90 90 90	Y203 10 Y203 10 Y203 10	1350 1350 1350	0.02 0.03 0.04	300 300 300	0.05 0.04 0.02	3.7 3.5 2.5	0.3 0.3 0.3	黑色 黑色	1.8 1.7 1.5
8 9 10 11	90 90 90 90	Y ₂ O ₃ 10 Yb ₂ O ₃ 10 Er ₂ O ₃ 10 CeO ₂ 10	1350 1350 1350 1350	0.05 0.05 0.05 0.05	300 300 300 300	0.05 0.05 0.05 0.05	4.0 3.8 4.1 4.2	0. 3 0. 2 0. 3 0. 4	是 是 是 是 是 是 是 是 色 色 色 是 是 是 是 是 是 是 是 是	1.0 1.0 1.0 1.1
12 13 14 15	90 90 90 90	Y ₂ O ₃ 10 Yb ₂ O ₂ 10 Er ₂ O ₃ 10 CaO ₂ 10	1350 1350 1350 1350	0.10 0.10 0.10 0.10	300 300 300 300	0.08 0.07 0.08 0.09	4.0 3.8 4.1 4.2	0. 3 0. 2 0. 3 0. 4	色色色 思思是色	1.0 1.2 1.1 1.0
16 • 17	90 90	Y ₂ O ₃ 10 Y ₂ O ₃ 10	1350 1350	0.20 <u>0.30</u>	300 300	0.09 0.08	4.0 4.I	0, 3 0, 4	黑色 白色	0.2 0.05
* 18 19 20 21	90 90 90	Y ₂ O ₃ 10 Y ₂ O ₃ 10 Y ₂ O ₃ 10 Y ₂ O ₃ 10	900 1000 1100 1400	0.05 0.05 0.05 0.05	300 300 300 300	2.05 0.09 0.08 0.04	10.0 5.0 4.5 3.5	0.3 0.3 0.3 0.3	黑色 黑色 黑色	1.0 0.8 0.8 0.8

^{*}印は本発明の範囲外の試料を示す。

[0032]

* * 【表2】

試料 No.	粗成	(重量%)		焼成	02	圧力	気孔率	极大	熱膨强率	呈色	カーボン
	コージェライト	RE 203		温度 .(℃)	分圧 (atm)	(kg/cm²)	ශා	新作径 (μm)	(\C) ×10-4		含有量 (wt%)
• 22	90	Y203	10	1350	0.05	_50_	2. 12	12.0	0.3	黒色	0,8
23	90	Y 203	10	1350	0.05	100	0.06	5.0	0.3	黑色.	1.0
24	90	Y = 0 s	10	1350	0.05	300	0.02	3,0	0.3	瓜色	1.2
25	90	Y203	10	1350	0.05	500	0.01	2.0	0.3	黑色	1.4
26	100			1350	0.05	300	0.11	3.8	0.2	黒色	0.9
27	99	Y203	1	1350	0.05	300	0,07	3.7	0, 2	黒色	1.1
28	95	Y 2 0 3	5	1350	0.05	300	0.07	3.7	0.3.	黑色	1.2
29	86	Y:0:	14	1350	0.05	300	0.07	3.6	0.5	無色	1.1
30 }	80	Y202	20	1350	0.05	300	0.05	3.5	0.9	黑色	1.0
* 31	75	Y202	25	1350	0.05	300	0.02	2.8	1.3	黑色	2.0

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0033】表1、表2の結果から、本発明に基づき、コージェライトを80重量%以上、希土類元素を酸化物 換算で1~20重量%含有する原料粉末を、酸素分圧 0.1気圧以下のカーボン雰囲気で1000℃~140 0℃の温度で100kg/cm²以上の加圧下で焼成することにより、気孔率の低減化および黒色化を図ることができた。

【0034】しかし、酸素分圧の高い試料No.17ではカーボン量を0.1重量%以上とすることができず、黒色化できなかった。また、焼成温度が100℃よりも低い試料No.15では、気孔率を0.5%以下にすることができず、さらに、焼成時の加圧が100kg/cm²未満の試料No.22は、気孔率が0.5%を越え緻密化できなかった。また、希土類元素酸化物の添加量が20重量%より多い試料No.31は、熱膨張係数が1.0×10-*/℃を超え、1重量%未満の試料No.26で

は、特性上は問題ないものの、焼成可能温度領域は±5°Cと非常に狭いものであった。

[0035]

(発明の効果)以上詳述した通り、本発明の低熱膨張着色セラミックスは、コージェライトの優れた低熱膨張特性を維持しつつ、ボイド率、即ち、相対密度を高めるといれてきるとともに、黒色化を図ることができた。その結果、この低熱膨張セラミックスを高微細な回路を形成するためのウェハに露光処理を行うなどの半導体製造装置用部品、例えば、露光装置用真空チャック、ステージ用ミラーなどとして用いることにより、雰囲気の温度変化に対しても寸法の変化がなく、また、部品表面の平滑性を向上させることができ、さらには遮光性を有することから、優れた精度が得られ、半導体素子製造の品質と量産性を高めることができる。